

Badische Landesbibliothek Karlsruhe

Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe

Die pseudokatalytische Sauerstoffaktivierung des Platins

Wöhler, Lothar

1901

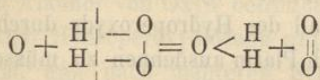
5. Der katalytische Zerfall des Hydroperoxyds durch Platinmohr

[urn:nbn:de:bsz:31-270196](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-270196)

umgehen ist“, so kann sie, ergänzt durch die Engler'sche Theorie einer primären Peroxydbildung, wie das noch weiter ausgeführt werden soll, und gestützt von Berthelot, Traube Schönbein, bei der Erklärung der Knallgaskatalyse den ihr gebührenden bevorzugten Platz mit Recht wieder einnehmen.¹⁾

5. Der katalytische Zerfall des Hydroperoxyds durch Platinmohr.

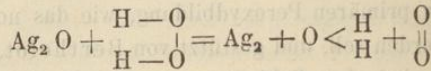
Das Hydroperoxyd ist nach seinem ganzen Verhalten ein Reduktionsmittel,²⁾ es reduziert z. B. Chlor unter Sauerstoffentwicklung zu Salzsäure. Seine Zersetzung durch Permanganat und Braunstein in saurer Lösung ist nicht als eine schwer erklärliche „gegenseitige“ Reduktion anzusehen — Kaliumpermanganat ist kein Reduktionsmittel — sondern als eine glatte Oxydation des Hydroperoxyds, das durch alle starken Oxydationsmittel zerstört wird.



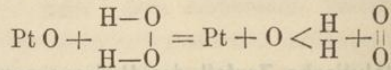
¹⁾ Durch E. v. Meyer (J. pr. Chem. (2) 15, 1) ist ferner ein Beispiel von Katalyse im Sinne de la Rive's näher bekannt geworden, das oxydierte Schwefelplatin $[\text{Pt S}_2 \cdot \text{O}(\text{OH})_2]$, das ganz überraschende Ähnlichkeit mit den Eigenschaften des Mohrs zeigt und sehr deutlich die abwechselnde Aufnahme und Abgabe chemisch gebundenen Sauerstoffs erkennen lässt. Es verliert sein Wasser erst bei 220°, verbrennt Kohlenoxyd und Wasserstoff, wie Platinmohr, unter Erglühen und Pt S-Bildung, oxydiert sich dann wieder, um von neuem HCl, H₂S, H₂SO₃, C₂H₅.OH u. a. aktiv oxydieren zu können u. s. f.; z. B. $\text{Pt}_2 \text{S}_2 \text{O}(\text{OH})_2 + 2 \text{CO} = 2 \text{Pt S} + \text{H}_2 \text{O} + 2 \text{CO}_2$. Da das durch Reduktion resultierende Pt S lebhaft Sauerstoff aufnimmt, so könnte sich dabei wohl $\begin{array}{c} \text{O} - \text{Pt} = \text{S} \\ | \\ \text{O} - \text{Pt} = \text{S} \end{array}$ bilden, und daraus mit Wasser $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{Pt} = \text{S} \\ | \\ \text{HO} \cdot \text{Pt} = \text{S} \end{array}$. Solche Verbindung, ein Platinsulphydroperoxydhydrat, würde der Analysenformel und den Eigenschaften, wie sie v. Meyer für das oxydierte Schwefelplatin beschreibt, ganz entsprechen.

²⁾ Weltzien, Lieb. Ann. 115, 121 u. 138, 129. Traube, l. c. 409.

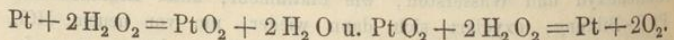
Ebenso verläuft die Zersetzung durch Silberoxyd:



und, wie im folgenden Abschnitt (S. 96) gezeigt werden wird, unter gewissen Bedingungen auch durch Platinoxidul:



Wenn nun, wie bereits bewiesen wurde, das entstehende Platin durch den molekularen Sauerstoff leicht oxydiert wird, so kann der Prozess kontinuierlich fortgehen, die Hydroperoxydzersetzung geht „katalytisch“ vor sich. Diese Annahme einer Zwischenbildung von Platinoxid wurde, wie bereits erwähnt, zuerst von Fairlay¹⁾ gemacht, welcher fand, dass Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Kupfer im Gemisch von Hydroperoxyd und Salzsäure gelöst wurden. Moritz Traube²⁾ glaubte ebenfalls die Schönbein'sche³⁾ Ansicht abwechselnder Oxydation und Reduktion bei dem katalytischen Zufall des Hydroperoxyds durch Bleiacetat auf die Katalyse durch Platin ausdehnen zu müssen, in Übereinstimmung mit dem schon früher für die Wirkung der Fermente auf Hydroperoxyd angenommenen Reaktionsverlauf, und in Anbetracht der von ihm⁴⁾ und Schönbein⁵⁾ gefundenen grossen Ähnlichkeit von Platin und Fermentkatalyse. Traube formulierte die hypothetische Wirkung des Platins in folgender Art:



Dass diese Annahme speziell des PtO_2 als Zwischenoxyd nicht richtig ist, habe ich bereits an seinem Verhalten gegen

¹⁾ J. B. 1877, 207.

²⁾ Ges. Abh. S. 409 (1882).

³⁾ J. pr. Chem. (1) 86, 98; 57, 62.

⁴⁾ l. c. 145.

⁵⁾ J. pr. Chem. (1) 89, 32 u. 325.

Hydroperoxyd und auch an seinen übrigen Eigenschaften dargethan.

Neuerdings hat F. Haber¹⁾ sich zu der gleichen Anschauung bekannt, sie jedoch durch die weitere Annahme modifiziert, dass der aufgenommene und zur Oxydation des Hydroperoxyds wieder abgegebene Sauerstoff sich in atomistischer Form im Platinblech gelöst befinde. Euler,²⁾ der ebenfalls atomistisch gelösten Sauerstoff annimmt, hat zudem gefunden, dass im Wasserstoff geglühtes Platinblech auf Hydroperoxyd erst nach einigen Minuten wirkte.³⁾ Diese Beobachtung konnte ich am Platinmohr bestätigen und ihr einige neue hinzufügen, welche für eine chemische Mitwirkung des Platins bei der katalytischen Hydroperoxydzersetzung sprechen.

Platinmohr zersetzt das Hydroperoxyd stürmisch, aktiver Platinschwamm weit schwächer. In Wasserstoff oder in Kohlendioxyd scharf geglühter Schwamm und Mohr, oder durch kochenden Alkohol von Oxyd befreiter Mohr, zersetzen eine halbprozentige Hydroperoxydlösung anfangs kaum, nur äusserst schwach, erst nach mehreren Sekunden wird die Wirkung stärker, und zwar um so schneller, je feiner verteilt das Platin ist. Die dadurch schneller entwickelte Zersetzungswärme trägt sehr zur Beschleunigung bei, und auch durch Erhitzen wird daher die Wirkung erhöht. Ein mit Salzsäure oder Schwefligsäure inaktivierter Mohr wirkt auf Hydroperoxyd zwar ebenfalls nur sehr langsam, aber doch heftiger als Schwamm oder gar geglühter Mohr und bedarf viel kürzerer Zeit als diese zur Entfaltung der vollen Wirkung.

¹⁾ Z. f. anorg. Chem. 18, 39; Z. f. phys. Chem. 34, 513; Z. f. Elektrochem. 7, 441.

²⁾ Wied. Beibl. 24, 949.

³⁾ Über die verschiedenen Theorien der Hydroperoxydkatalyse vergl. Bredig, anorg. Fermente, Leipzig 1901, S. 89, u. Z. f. phys. Chem. 31, 343.

Allgemein ist die Anfangswirkung um so heftiger, je sauerstoffreicher der Mohr ist, die Maximalwirkung tritt um so schneller ein, je feiner verteilt das Platin ist, weil in diesem Zustande viel leichter Oxydation stattfinden kann.

In der Kälte tritt bei der Platinkatalyse des Hydroperoxyds keine durch Glühverlust sehr merkliche Veränderung im Sauerstoffgehalt des Platins ein, und auch die Reaktion gegen Jodkalium bleibt bestehen. Dieser Bestand des Sauerstoffgehalts trifft jedoch nur für den weniger aktiven Platinoxydulsauerstoff zu, der allerdings den grössten Teil des Platinsauerstoffs ausmacht und in der That, wie noch gezeigt werden soll s. S. 95, von Hydroperoxyd in der Kälte nicht reduziert wird. Die kleine Menge eines zweiten Platinsauerstoffs erleidet dagegen einen Wechsel, sichtbar durch die Zunahme der anfänglichen Reaktionsstärke bis zu einem Maximum und die Wiederabnahme bis zur Anfangsgeschwindigkeit, wie Bredig¹⁾ dies auch zahlenmässig nachweisen konnte.

Beim Erwärmen des Hydroperoxyds mit dem Mohr bis zum Sieden tritt dagegen völlige Reduktion ein, und zwar sowohl in alkalischer wie in schwefelsaurer Lösung, und das Platin setzt sich körnig und schwer aus der klaren Flüssigkeit ab. Nach dem Trocknen in Kohlendioxyd zeigt es sich passiv gegen Diphenylamin und Jodkalium

1. Angew.: 0,4235 g; H₂O: 0,0036; Platin: 0,4190; Sauerstoff: 0,0009 = 0,2% (vorher 1,1%, s. S. 51 (Nr. X)).
2. Angew.: 0,4078 g; H₂O: 0,0032; Platin: 0,4039; Sauerstoff: 0,0007 = 0,17% (vorher 1,1%).

Da sich solcher Mohr sehr leicht auf dem Wasserbade, aber auch schon an der Luft reaktiviert, so ist die kleine Menge von Sauerstoff vielleicht während des Abfiltrierens und Auswaschens aufgenommen worden.

Das Hydroperoxyd (2 $\frac{1}{2}$ %ig) wird hierbei vollständig verbraucht, so dass Titanschwefelsäure keine Reaktion mehr

¹⁾ Anorg. Fermente S. 64.

erzeugt. Bei Anwendung des von E. Merck in Darmstadt in den Handel gebrachten 30%igen Präparates tritt durch die Reaktion starke Erwärmung und explosionsartiges Aufschäumen ein, wobei natürlich auch ohne Erwärmung von aussen Reduktion, schnelles Absetzen des Platins und vollständiger Verbrauch des Hydroperoxyds stattfand. In schwefelsaurer Lösung setzte sich der Mohr fast momentan körnig und zusammengeballt ab und erhielt ein Aussehen, wie nach der Behandlung mit Salzsäure, ohne dass aber Platin gelöst worden war.

Wird durch Anwendung einer nur halbprozentigen Peroxydlösung (30 ccm) und dauernder äusserer Kühlung die Temperatur stets auf ungefähr 0° erhalten, so wird das Hydroperoxyd auch nach 24 Stunden nicht völlig verbraucht, und es zeigt sich noch deutliche Reaktion mit Titanschwefelsäure.¹⁾ Der Mohr (0,2 g) reagiert nach wie vor auf neutrales Jodkalium, und ein durch Hydroperoxyd in der Siedehitze oder durch Schwefligsäure inaktivierter Mohr reagiert nach der Operation wieder von neuem auf Jodkalium, wenn auch nicht so stark wie vorher, da er durch die Inaktivierung an feiner Verteilung eingebüsst hat. Wird bei der Zersetzung nicht gekühlt, so steigt die Temperatur von selbst, und es tritt mehr oder weniger Reduktion ein. Daher wird es verständlich, dass die sauerstoffaktivierende Wirkung des Platins bei der Hydroperoxydzersetzung nur in verdünnten Lösungen desselben erfolgt,²⁾ weil die grössere Beständigkeit des Peroxyds im Vereine mit der dann nur geringen Sauerstoffentwicklung eher eine Berührung des Acceptors mit dem Peroxyd gestattet.³⁾

¹⁾ Die Beständigkeit von Spuren Hydroperoxyd (2 mg im Liter) in Gegenwart von Platin ist schon von Traube konstatiert worden.

²⁾ Traube, l. c. 533.

³⁾ Vorsicht bei der Hydroperoxyd-Konzentration! Bei dieser Gelegenheit soll einer äusserst heftigen Explosion bei der Konzentration von Hydroperoxyd erwähnt werden. Das $2\frac{1}{2}$ %ige Präparat wurde nach Wolfenstein durch Destillation eines konzentrierten tech-

Caro'sche Säure reagiert auf Mohr bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich heftig unter starker Sauerstoffentwicklung. Nach wiederholter Einwirkung ohne Kühlung — im ganzen wurden 10 g Persulfat dazu gebraucht — zeigte sich eine teilweise Reduktion des Mohrs (VIII, s. S. 49) mit 1,6% Sauerstoff auf 0,75%.

Angew.: 0,3965g; H₂O : 0,0058; CO₂ : 0,0041; Platin: 0,3836;
Sauerstoff: 0,0030 = 0,75%.

Die Caro'sche Säure reagiert daher ähnlich wie Hydroperoxyd auf Mohr.

6. Über die Platinoxide.

Zur Beantwortung der Frage, welches der bekannten Platinoxide, Oxydul, Oxyd oder das zur Zeit der von E. v. Meyer angestellten Versuche noch unbekanntes Tetroxyd am ehesten der Wirkungsweise des Platins bei der katalytischen Sauerstoffübertragung entspricht, war es nötig, Darstellung und Eigenschaften der Oxide kennen zu lernen, deren Litteratur merkwürdigerweise noch immer sehr dürftig ist, trotz des

nischen Präparates im Vakuum gewonnen. Der Rückstand mit 25–30% Hydroperoxyd wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdampfen des letzteren zur Gewinnung reinen Hydroperoxyds im Vakuum von 15 mm auf dem Wasserbade fraktioniert. Nachdem bis auf etwa 2 cm alles in die Vorlage überdestilliert war, wurde, vielleicht etwas zu schnell, der Atmosphärendruck wieder hergestellt, und im selben Augenblick erfolgte eine furchtbare Explosion. Der Fraktionskolben war völlig zerstäubt, die in Erinnerung an eine von Brühl (Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2857) beobachtete Hydroperoxydexplosion als Schutz vorgestellte dicke Glasscheibe, und ebenso eine Fensterscheibe des Arbeitsraumes, ganz zertrümmert. Der explodierende Körper, der bei 100° im Vakuum, nicht aber bei 1 Atmosphäre Druck beständig zu sein scheint, ist jedoch nicht das konzentrierte Hydroperoxyd, wie das auch schon Brühl vermutete, denn der vorgelegte Saugkolben mit dem Destillat war unversehrt, sondern die Substanz, die nicht flüchtig im Fraktionskolben zurückgeblieben, und vielleicht aus Äther und dem konzentrierten Hydroperoxyd entstanden war.